

1/9/5

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004364387

WPI Acc No: 1985-19165/198532

XFAM Acc No: C85-013441

XREF Acc No: NX5-14407

**Continuous disproportionation of hydro-chloro-silane - using aliphatic tert. amine of at least 12 carbon as catalyst**

Patent Assignee: DENKI KAGAKU KOGY. KK (ELED )

Inventor: ISHII M; MIYAI A; NAKASIMA Y; YAMATA M

Number of Countries: 06 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicant No	Kind	Date	Week
DE 3500318	A	19850301	DE 343034	A	19850107	198533 E
JP 60145907	A	19850301	JP 843034	A	19840111	198533
FR 2563121	A	19851025				198549
DE 3500318	C	19870619				198724
JP 69001406	B	19890111				198905

Priority Applications (No Type Date): JP 843034 A 19840111

Patent Details:

Patent No	Kind	Lang	Main IPC	Filing Notes
DE 3500318	A		42	

Abstract (Basic): DE 3500318 A

Chlorosilane disproportionation catalyst (A) comprises as major component a tert. amine of formula  $F_1N-R$  (1) (each F = aliphatic hydrocarbyl, with at least 12C in the 3 R gps.). Esp. (1) contains 12-26C, pref. are tri(n-butyl, n-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl or n-(dodecyl)amines. Also new is continuous prodn. of silanes by disproportionating a hydrogenated chlorosilane (e.g.  $SiHCl_3$ ) in presence of (A), then recovering (1) as overhead a silane contg. more H than the starting material and (2) as sump prod. a solvent mixt. contg. a silane with more Cl atoms and (1).

USE/ADVANTAGE - The silane prods. are used to make very pure Si used in mfr. of semiconductors, solar cells, etc. These amine catalysts provide high conversions at low temp. and with short reaction times. Unlike known catalysts, they do not form solids in presence of chlorosilanes so are easier to recover.

1/3

Abstract (Equivalent): DE 3500318 C

Chlorosilane disproportionation catalyst (A) comprises as major component a tert. amine of formula  $F_1N-R$  (1) (each F = aliphatic hydrocarbyl, with at least 12C in the 3 R gps.). Esp. (1) contains 12-26C, pref. are tri(n-butyl, n-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl or n-(dodecyl)amines. Also new is continuous prodn. of silanes by disproportionating a hydrogenated chlorosilane (e.g.  $SiHCl_3$ ) in presence of (A), then recovering (1) as overhead a silane contg. more H than the starting material and (2) as sump prod. a solvent mixt. contg. a silane with more Cl atoms and (1).

USE/ADVANTAGE - The silane prods. are used to make very pure Si used in mfr. of semiconductors, solar cells, etc. These amine catalysts provide high conversions at low temp. and with short reaction times.

Unlike known catalysts, they do not form solids in presence of chlorosilanes so are easier to recover. (4pp Dwg.No.1/3)

Title Terms: CONTINUOUS; DISPROPORTIONATION; HYDRO; CHLORO; SILANE; ALIPHATIC; TERT; AMINE; CARBON; CATALYST

Derwent Class: E16; E16; L03; U11

International Patent Class (Additional): E01J-031/02; C01B-033/04

File Segment: CPI; EPI

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3500318 A1

⑤① Int. Cl. 4:  
B01J 31/02  
C 01 B 33/04  
C 01 B 33/107

②① Aktenzeichen: P 35 00 318.9  
②② Anmeldetag: 7. 1. 85  
②③ Offenlegungstag: 1. 8. 85

DE 3500318 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
11.01.84 JP P3034/84

⑦① Anmelder:  
Denki Kagaku Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP

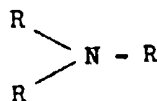
⑦④ Vertreter:  
Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:  
Yamada, Mitsunori, Niigata, JP; Ishii, Masaji,  
Tokio/Tokyo, JP; Miyai, Akira, Machida,  
Tokio/Tokyo, JP; Nakajima, Yukihiko, Atsugi,  
Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Disproportionierungskatalysator für Silanverbindungen und Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silanverbindungen

Es wird ein Chlorsilan-Disproportionierungskatalysator beschrieben, welcher ein tertiäres Amin als Hauptkomponente umfaßt. Das tertiäre Amin weist die folgende allgemeine Formel auf

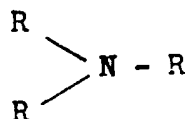


wobei jeder der Reste R eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet und die Summe der Kohlenstoffatome aller Reste R 12 oder mehr beträgt.

DE 3500318 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Chlorsilan-Disproportionierungskatalysator, umfassend ein tertiäres Amin als Hauptkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Amin folgende allgemeine Formel aufweist



wobei jeder der Reste R eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet und die Summe der Kohlenstoffatome aller Reste R 12 oder mehr beträgt.

2. Chlorsilan-Disproportionierungskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Kohlenstoffatome aller Reste R im Bereich von 12 bis 36 liegt.

3. Chlorsilan-Disproportionierungskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem tertiären Amin um mindestens eine Art handelt, ausgewählt aus der Gruppe Tri-n-butylamin, Tri-n-pentylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-heptylamin, Tri-n-octylamin, Tri-n-decylamin und Tri-n-dodecylamin.

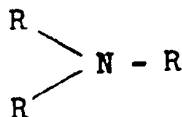
4. Chlorsilan-Disproportionierungskatalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem tertiären Amin um Tri-n-butylamin oder Tri-n-octylamin oder beide handelt.

5. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Silanverbindung, wobei ein hydriertes Silicium-tetrachlorid, wie Trichlorsilan, der Disproportionierungsreaktion unterworfen wird, um kontinuierlich eine

BAD ORIGINAL

Silanverbindung, wie Monosilan oder Dichlorsilan, herzustellen, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensstufen:

(a) Einspeisen des hydrierten Siliciumchlorids als Ausgangsmaterial in einen Reaktionsturm mit Destillierfunktion, welcher ein tertiäres, mit aliphatischem Kohlenwasserstoff substituiertes Amin gemäß der folgenden allgemeinen Formel als Disproportionierungskatalysator enthält



wobei jeder der Reste R eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet und die Summe der Kohlenstoffatome aller Reste R 12 oder mehr beträgt;

(b) Entnahme einer Silanverbindung, die mehr Wasserstoffatome enthält als in dem Ausgangsmaterial-hydrierten Siliciumchlorid vom Kopfteil des Reaktionsturms; und

(c) Entnahme einer Lösungsmischung, umfassend Silanverbindungen mit mehr Chloratomen als Nebenprodukte und den Katalysator vom Bodenteil des Reaktionsturms.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Abziehen der Lösungsmischung, welche Silanverbindungen mit mehr Chloratomen als Nebenprodukte und den Katalysator umfaßt, vom Bodenbereich des Reaktionsturms die Silanverbindungen und den Katalysator in dem Lösungsgemisch voneinander trennt und den abgetrennten Katalysator wieder in den Reaktionsturm zurückführt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Kohlenstoffatome aller Reste R im Bereich von 12 bis 36 liegt.

BAD ORIGINAL

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem tertiären Amin um mindestens eine Art handelt, ausgewählt aus der Gruppe Tri-n-butylamin, Tri-n-pentylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-heptylamin, Tri-n-octylamin, Tri-n-decylamin und Tri-n-dodecylamin.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem tertiären Amin um Tri-n-butylamin oder Tri-n-octylamin oder um beide handelt.
10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einer Menge von 2 bis 50 Mol-%, bezogen auf das als Ausgangsmaterial eingesetzte Chlorsilan, verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einer Menge von 5 bis 40 Mol-%, bezogen auf das als Ausgangsmaterial eingesetzte Chlorsilan, verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsbetrieb in dem Reaktionsturm unter den Bedingungen einer Reaktionstemperatur im Bereich von Normaltemperatur bis 300°C und einem Betriebsdruck im Bereich von 0 bis 40 kg/cm<sup>2</sup>Ü durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsbetrieb in dem Reaktionsturm bei einer Temperatur von 20 bis 150°C durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das vom Bodenteil des Reaktionsturms abgezogene Lösungsgemisch auf eine Temperatur erhitzt, die höher ist als der Siedepunkt von SiCl<sub>4</sub>, jedoch niedriger

ist als der Siedepunkt des Katalysators, und auf diese Weise den Katalysator und das Chlorsilan voneinander trennt.

15. Verfahren zur Herstellung einer Silanverbindung, umfassend folgende Verfahrensstufen:

(a) die Synthese von Trichlorsilan durch Umsetzung von metallischem Silicium metallurgischer Qualität, Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Siliciumtetrachlorid in einem Trichlorsilan-Syntheseturm;

(b) die anschließende Destillation einer Silanmischung, enthaltend das Trichlorsilan, in einem Trichlorsilan-Destillierturm;

(c) die Einleitung des abgetrennten Trichlorsilans in einen Reaktionsturm mit Destillierfunktion, der ein tertiäres Amin enthält, und die Durchführung einer Disproportionierung oder Re-Verteilung mit dem Trichlorsilan; und

(d) die nachfolgende Einführung des Reaktionsprodukts in einen Silan-Destillierturm und die Rückgewinnung der Silanverbindung, welche mehr Wasserstoffatome als das als Rohmaterial eingesetzte Chlorsilan aufweist, vom Kopfteil des Silan-Destillierturms.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Trichlorsilan mittels einer Fließbett-Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 700°C unter einem Druck im Bereich von 1 bis 30 kg/cm<sup>2</sup> synthetisiert wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsturm bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 300°C und unter einem Druck im Bereich von 0 bis 40 kg/cm<sup>2</sup> betrieben wird.

18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man dann, wenn das im Reaktionsturm gebildete Reaktionsprodukt in den Silan-Destillierturm eingeführt wird und die Silanverbindung aus dem Kopfteil des Destillierturms zurückgewonnen wird, eine am Boden des Destillierturms erhaltene, hochsiedende Komponente in den Reaktionsturm zurückführt.

19. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Lösungsgemisch aus dem Katalysator und dem hochsiedenden Silan, das in dem Reaktionsturm gebildet wurde, und mehr Chloratome enthält, auf eine Temperatur erhitzt die höher ist als der Siedepunkt von Siliciumtetrachlorid, jedoch niedriger ist als der Siedepunkt des Katalysators, und man den Katalysator in den Reaktionsturm zurückführt, während das Chlorsilan in den Trichlorsilan-Destillierturm zurückgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das als hochsiedende Komponente bei der Abtrennung von Trichlorsilan durch Destillation abgetrennte Siliciumtetrachlorid in den Trichlorsilan-Syntheseturm zurückgeführt wird.

1A-4873

DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA  
Tokyo, Japan

---

Disproportionierungskatalysator für Silanverbindungen  
und Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von  
Silanverbindungen

---

Die Erfindung betrifft einen Chlorsilan-Disproportionierungskatalysator sowie ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Silanverbindung, wie Dichlorsilan, Monochlorsilan oder Monosilan. Bei dem Verfahren wird ein Chlorsilan zusammen mit einem Chlorsilan-Disproportionierungskatalysator, der ein spezielles tertiäres Amin als Hauptbestandteil umfaßt, in einen Reaktionsturm eingespeist, die Disproportionierungsreaktion in Gegenwart des speziellen tertiären Amin-Katalysators durchgeführt und gleichzeitig wird eine Trennung des Katalysators und des Reaktionsproduktes durch Destillation bewirkt. Die Erfindung betrifft ferner ein effizientes Herstellungsverfahren für die Silanverbindung, wobei das Trichlor-

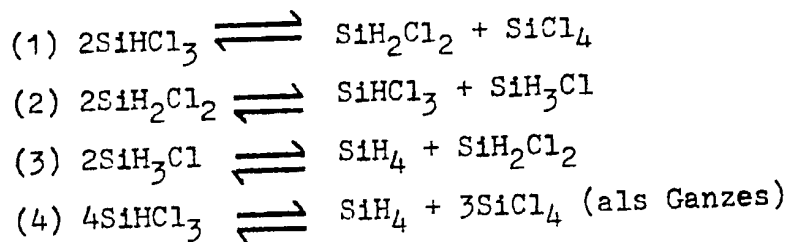
BAD ORIGINAL



silan-Syntheseverfahren, bei dem ein Metall von metallurgischer Qualität als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, und das obige Herstellungsverfahren der Silanverbindung kombiniert sind.

Man erwartet, daß der Bedarf an Dichlorsilan, Monochlorsilan, Monosilan usw. in zunehmendem Maße ansteigt, da diese Materialien als Rohmaterialien für hochreines Silicium brauchbar sind, welches wiederum für Elemente von Halbleitern, Solarzellen und dergl. benötigt wird. Es wird insbesondere angestrebt, Dichlorsilan und Monosilan auf effiziente Weise in großen Mengen herzustellen.

Bekanntermaßen kann Silan durch die Disproportionierungsreaktion von  $\text{SiHCl}_3$  in Gegenwart eines Katalysators erhalten werden, und zwar gemäß den folgenden Gleichgewichtsreaktionen.



Die Disproportionierung von Chlorsilan wird bereits seit langem untersucht. Es wurden verschiedene Vorschläge unterbreitet, die jedoch alle mit Nachteilen verbunden sind. Bekannt sind beispielsweise (1) ein Verfahren, bei dem Nitrile verwendet werden (US-PS 2 732 282); dieses Verfahren muß bei einer Reaktionstemperatur von  $150^\circ\text{C}$  und darüber durchgeführt werden; (2) ein Verfahren, bei dem aliphatische Cyanamide verwendet werden (US-PS 2 732 280); bei diesem Verfahren ist eine Vorbehandlung mit einer Lewissäure erforderlich; (3) ein Verfahren, bei dem Dimethylformamid oder Dimethylbutylamid verwendet wird (US-PS 3 222 511); dabei wird der für die Reak-

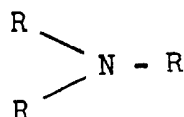
tion eingesetzte Katalysator leicht beeinträchtigt; und (4) ein Verfahren, bei dem ein tertiäres Amin eingesetzt wird, das einen Kohlenwasserstoff aus einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen enthält (US-PS 2 834 648); dieses Verfahren muß bei einer Temperatur von 150°C und darüber durchgeführt werden, wie im Falle des Katalysators bei dem oben erwähnten Verfahren (1). Darüber hinaus muß ein druckbeständiges Gefäß verwendet werden. Obwohl das äquilibrierte Umwandlungsverhältnis (berechneter Wert) bei der Reaktionstemperatur von 150°C 18% beträgt, ist das tatsächliche Umwandlungsverhältnis nur etwa 10%, und es sind daher großdimensionierte Apparaturen erforderlich, um eine gewünschte Produktionsmenge zu erreichen.

Die Erfinder haben tertiäre Amine als Katalysatoren für das oben erwähnte Verfahren (4) untersucht. Bekanntermaßen bildet Trimethylamin eine Additionsverbindung mit  $\text{SiHCl}_3$  mit einem Verhältnis von 1:1. Diese Additionsverbindung ( $\text{NR}_3\text{H}^+\text{SiCl}_3^-$ ) ist eine feste, weiße Substanz und in Chlorsilan unlöslich, was zur Bildung einer weißen Trübung führt. Falls diese Substanz als Katalysator verwendet wird, beobachtet man, daß in allen Teilen der Reaktionsapparatur Agglomerierungen stattfinden, und zwar selbst dann, wenn die Substanz durch ausreichendes Rühren einförmig dispergiert ist. Das hat zur Folge, daß verschiedene Schwierigkeiten beim Betrieb der Reaktionsvorrichtung auftreten.

Die Erfinder haben ferner symmetrische, tertiäre Amine eingesetzt, welche bisher noch nicht als Disproportionierungskatalysator für Chlorsilan verwendet wurden. Dabei wurde festgestellt, daß es sich dabei um ausgezeichnete Katalysatoren handelt, mit denen bei einer tiefen Temperatur und dennoch während kurzer Zeit eine hohe Um-

wandlung erzielt wird. Die vorliegende Erfindung beruht auf diesen Beobachtungen.

Es ist daher eine erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die oben erwähnten Schwierigkeiten des Standes der Technik zu vermeiden und einen Chlorsilan-Disproportionierungskatalysator zu schaffen, der in der Lage ist, eine hohe Umwandlung zu erreichen und es ermöglicht, die Disproportionierungsreaktion bei einer Temperatur von 150°C oder darunter während einer kurzen Zeit durchzuführen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Schaffung eines Chlorsilan-Disproportionierungskatalysators, welcher ein symmetrisches, tertiäres Amin der folgenden allgemeinen Formel als Hauptkomponente umfaßt.



wobei jedes R für eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht und die Summe der Kohlenstoffatome in R 12 oder mehr beträgt.

Es ist ferner Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, mit dem eine Silanverbindung kontinuierlich mit guter Effizienz hergestellt werden kann. Genauer gesagt, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, in effizienter Weise eine Silanverbindung, die weniger Chloratome enthält, aus einem hydrierten Siliciumchlorid-Rohmaterial zu erhalten, das mehr Chloratome enthält, und zwar gemäß den obigen Disproportionierungs-Reaktionsgleichungen (1), (2) und (3).

Wenn man als Rohmaterial ein hydriertes Siliciumchlorid in flüssiger Form, wie Trichlorsilan oder Dichlorsilan,

in ein Reaktionsgefäß durch dessen eine Öffnung einleitet und die Reaktion bei einer Reaktionstemperatur von 30 bis 200°C unter einem Druck von 1 bis 30 at durchführt, und zwar in einem Reaktionsturm vom Festbett-Typ, der beispielsweise mit einem Anionenaustauscherharz, enthaltend ein tertiäres Amin als Katalysator, gefüllt ist, so kann man aus der anderen Öffnung des Reaktionsgefäßes ein Reaktionsprodukt entnehmen, das zusammengesetzt ist aus Monosilan, Monochlorsilan, Dichlorsilan, Trichlorsilan und Siliciumtetrachlorid. Da jedoch die oben erwähnten Reaktionsgleichungen (1), (2) und (3) für die Disproportionierungsreaktion Gleichgewichtsreaktionen darstellen, ist es nicht möglich, die Reaktion des hydrierten Siliciumchlorids vollständig zu Ende zu führen, und zwar selbst dann nicht, wenn die Reaktionszeit verlängert wird. In der folgenden Tabelle sind beispielsweise die Gleichgewichtszusammensetzungen an Monosilan, Monochlorsilan, Dichlorsilan, Trichlorsilan und Siliciumtetrachlorid aus der Disproportionierungsreaktion bei einer Temperatur von 80°C aufgeführt. Die angegebenen Werte gelten für den Gleichgewichtszustand der Reaktion, wobei die Disproportionierungsreaktion durchgeführt wurde unter Verwendung von Trichlorsilan und Dichlorsilan als Ausgangsmaterialien.

Rohmaterial hydriertes Siliciumchlorid	Mono- silan	Mono- chlor- silan	Dichlor- silan	Trichlor- silan	Silicium- tetra- chlorid
Trichlorsilan	0,04	0,52	10,6	77,1	11,8
Dichlorsilan	10,2	15,6	38,8	34,7	0,65

Selbst wenn die Disproportionierungsreaktion bei Einsatz von Trichlorsilan als Ausgangsmaterial den Gleichgewichtszustand erreicht hat, sind Monosilan und Monochlorsilan

in dem Reaktionsprodukt nur mit 0,04 Mol-% bzw. 0,52 Mol-% enthalten. Diese Zahlenwerte indizieren eine sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von Monosilan oder Monochlorsilan in einer Ein-Stufen-Reaktion. Wenn man daher beispielsweise Monosilan unter Verwendung von Trichlorsilan als Ausgangsmaterial herstellen will, so wird das Reaktionsprodukt aus dem Reaktionsgefäß der ersten Stufe in eine Destillationsvorrichtung geleitet, um ein Gemisch abzutrennen, welches Monosilan, Monochlorsilan und Dichlorsilan enthält, wobei das Dichlorsilan die Hauptkomponente darstellt (Zusammensetzung A). Ferner wird ein Gemisch von Trichlorsilan und Siliciumtetrachlorid (Zusammensetzung B) erhalten. Anschließend wird die Zusammensetzung A in das Reaktionsgefäß der zweiten Stufe eingespeist. Da in dieser Stufe die äquilibrierte Zusammensetzung aus der Disproportionierungsreaktion 10,2 Mol-% Monosilan enthält, wie aus der Tabelle hervorgeht, kann das Monosilan durch Einspeisung dieses Reaktionsprodukts in eine Destillierapparatur abgetrennt und zurückgewonnen werden. Da jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierungsreaktion gering ist, müssen große Menge an nichtreagierter Substanz im Kreislauf geführt werden, was zur Folge hat, daß für den Betrieb des Reaktionsgefäßes und des Destillierturms nachteiligerweise sehr große Energiemengen erforderlich sind.

Bekannte Katalysatoren, die sich von den oben erwähnten unterscheiden, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Methylimidazol, Tetramethylharnstoff, Dimethylcyanamid, Tetraethylguanidin, Trimethylsilylimidazol, Benzothiazol, N,N-Dimethylacetamid und dergl., entfalten ihre katalytische Wirkung bei der Disproportionierungsreaktion der Silanverbindung. Bei diesen Katalysatoren handelt es sich je-

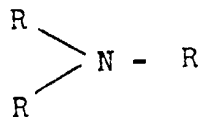
doch um Feststoffe oder um solche, die bei Kontakt mit einer Silanverbindung, wie Trichlorsilan oder Dichlorsilan, zu pulverigen Feststoffen werden, was zur Folge hat, daß ihre Abtrennung von der Silanverbindung, die bei der Disproportionierungsreaktion gebildet wird, Schwierigkeiten bereitet. Derartige Katalysatoren sind somit kaum brauchbar für die industrielle Massenproduktion.

Von der vorliegenden Erfindung werden diese Nachteile vermieden. Es wird ein Verfahren geschaffen, mit dem eine Silanverbindung, wie Monosilan, Monochlorsilan oder Dichlorsilan, kontinuierlich hergestellt werden kann, indem man ein hydriertes Siliciumchlorid als Rohmaterial in den Reaktionsturm einspeist, die Disproportionierungsreaktion in dem Reaktionsturm durchführt, um Monosilan, Monochlorsilan oder Dichlorsilan mit einem niedrigeren Siedepunkt durch den Destillationseffekt vom Kopf des Reaktionsturms zu erhalten, ein Lösungsgemisch des Katalysators, enthaltend Siliciumtetrachlorid und Trichlorsilan, vom Boden des Reaktionsturms abzieht, danach die Silanverbindung und den flüssigen Katalysator von dem oben erwähnten Lösungsgemisch trennt und anschließend den flüssigen Katalysator wieder in den Reaktionsturm zurückführt.

Gemäß diesem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Silanverbindung geschaffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man bei der kontinuierlichen Herstellung einer Silanverbindung, wie Monosilan oder Dichlorsilan, durch die Disproportionierungsreaktion eines hydrierten Siliciumchlorids, wie Trichlorsilan, das hydrierte Siliciumchlorid als Ausgangsmaterial in einen Reaktions-

turm einspeist, welcher eine Destillierfunktion hat und ein tertiäres, mit aliphatischem Kohlenwasserstoff substituiertes Amin der nachstehenden allgemeinen Formel als Katalysator für die Disproportionierungsreaktion enthält, um auf diese Weise eine Silanverbindung zu erhalten, die mehr Wasserstoffatome aufweist als das als Ausgangsmaterial eingesetzte, hydrierte Siliciumchlorid-Rohmaterial, wobei das angestrebte Produkt am Kopf des Reaktionsturms erhalten wird, während ein Lösungsgemisch, das als Nebenprodukt eine Silanverbindung mit mehr Chloratomen sowie den Katalysator enthält, vom Boden des Reaktionsturms abgezogen wird, woraufhin die Silanverbindung und der Katalysator in dem Lösungsgemisch getrennt werden und der abgetrennte Katalysator anschließend wieder in den Reaktionsturm zurückgeführt wird.

(allgemeine Formel)



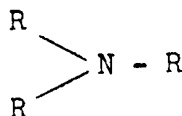
wobei jedes R für eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht und die Summe der Kohlenstoffatome in R 12 oder mehr beträgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Wiederverwendung von Siliciumtetrachlorid, das als Nebenprodukt bei der Disproportionierungsreaktion anfällt. Wie durch die vorstehende Gleichung (4) gezeigt wurde, werden bei der Bildung von 1 Mol  $\text{SiH}_4$  durch die Disproportionierungsreaktion 3 Mol  $\text{SiCl}_4$  als Nebenprodukt erhalten. Als Gewicht ausgedrückt, werden 17 kg  $\text{SiCl}_4$  pro 1 kg  $\text{SiH}_4$  gebildet. Falls man  $\text{SiH}_4$  in großen Mengen und zu geringen Kosten erhalten will, so ist es erforderlich, daß dieses Nebenprodukt  $\text{SiCl}_4$  wiederverwendet wird.

Bisher wurde bei dem Verfahren, bei dem ein Ionenaustauscherharz eingesetzt wurde, das Nebenprodukt  $\text{SiCl}_4$  in ein Reaktionssystem eingeführt, bestehend aus Silicium von metallurgischer Qualität, Wasserstoff und Wasserstoffchlorid. Durch Behandlung bei einer Temperatur von etwa  $600^\circ\text{C}$  erfolgte eine Re-Konvertierung zu Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ ). Da jedoch, wie vorstehend erläutert, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Disproportionierungsreaktion klein ist, müssen große Mengen an nichtreagierter Substanz im Kreislauf geführt werden. Demzufolge ist es erforderlich, großdimensionierte Reaktionsgefäße und Destillierapparaturen vorzusehen. Das erfordert nachteiligerweise einen äußerst hohen Energieeinsatz.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit in der Schaffung eines integrierten Verfahrens, bei dem möglichst geringe Mengen an nichtreagierter Substanz im Kreislauf geführt werden und der Energieverbrauch geringer ist. Dieses Ziel wird erreicht, indem man das erfindungsgemäße Verfahren anwendet, bei dem die Geschwindigkeit der Disproportionierungsreaktion hervorragend ist, wobei man das als Nebenprodukt gebildete  $\text{SiCl}_4$  wiederverwendet.

Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird somit ein Chlorsilan-Disproportionierungskatalysator geschaffen, der ein tertiäres Amin als Hauptkomponente umfaßt, wobei das tertiäre Amin durch die folgende allgemeine Formel dargestellt ist:



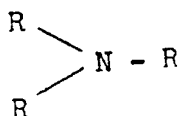
wobei jedes R für eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht und die Summe der Kohlenstoffatome in R 12 oder mehr beträgt.



- 10 - 15.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Silanverbindung geschaffen, wobei ein hydriertes Siliciumchlorid, wie Trichlorsilan, der Disproportionierungsreaktion unterworfen wird, um auf kontinuierliche Weise eine Silanverbindung, wie Monosilan oder Dichlorsilan, herzustellen. Das Verfahren umfaßt folgende Verfahrensstufen:

(a) Einleiten des hydrierten Siliciumchlorids als Ausgangsmaterial in einen Reaktionsturm mit Destillierfunktion, der ein tertiäres, mit aliphatischem Kohlenwasserstoff substituiertes Amin gemäß der folgenden allgemeinen Formel als Disproportionierungskatalysator enthält:



wobei jedes R für eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht und die Summe der Kohlenstoffatome in R 12 oder mehr beträgt;

(b) Gewinnung einer Silanverbindung, die mehr Wasserstoffatome enthält als das als Ausgangsmaterial eingesetzte, hydrierte Siliciumchlorid, am Kopf des Reaktionsturms; und

(c) Abziehen eines Lösungsgemisches am Boden des Reaktionsturms, umfassend als Nebenprodukt eine Silanverbindung, die mehr Chloratome enthält, und den Katalysator.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Silanverbindung geschaffen, welches folgende Stufen umfaßt:

(a) Synthese von Trichlorsilan durch Umsetzung von metallischem Silicium mit metallurgischer Qualität, Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Siliciumtetrachlorid

BAD ORIGINAL

in einem Trichlorsilan-Syntheseturm;

(b) nachfolgende Destillation einer Silanmischung, enthaltend das Trichlorsilan, in einem Trichlorsilan-Destillierturm;

(c) Einleitung des abgetrennten Trichlorsilans in einen Reaktionsturm mit Destillierfunktion, der ein tertiäres Amin enthält, wobei das Trichlorsilan der Disproportionierung oder Rückverteilung unterworfen wird, und

(d) anschließende Einführung des Reaktionsprodukts in einen Silan-Destillierturm und Rückgewinnung der Silanverbindung, die mehr Wasserstoffatome enthält, aus dem Ausgangsmaterial-Chlorsilan vom Kopf des Silan-Destillierturms.

Im folgenden wird die Erfindung anhand bevorzugter Ausführungsformen in Verbindung mit den Zeichnungen erläutert; es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Apparatur zur Durchführung der Erfindung gemäß ihrem zweiten Teilaspekt;

Fig. 2 und 3 jeweils Fließdiagramme, anhand derer der dritte Teilaspekt der vorliegenden Erfindung erläutert wird.

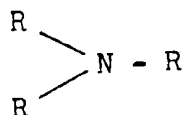
Im folgenden wird die Erfindung im Detail erläutert.

Ein Chlorsilan bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung wenigstens eine Art, ausgewählt aus  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ .

Der erfindungsgemäße Chlorsilan-Disproportionierungskatalysator weist die folgende allgemeine Formel auf. Es handelt sich um ein tertiäres, mit aliphatischem Kohlen-

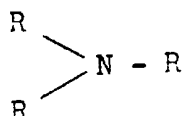
- 12 - 17.

wasserstoff substituiertes Amin der folgenden allgemeinen Formel



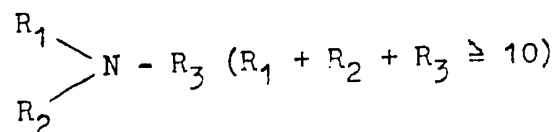
wobei jedes R für eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht und die Summe der Kohlenstoffatome in R 12 oder mehr beträgt.

Industriell erhältliche, tertiäre Amine sind symmetrische tertiäre Amine gemäß der folgenden allgemeinen Formel



Beispiele von tertiären Aminen der oben erwähnten Struktur sind folgende: Tri-n-butylamin, Tri-n-pentylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-heptylamin, Tri-n-octylamin, Tri-n-decylamin und Tri-n-dodecylamin. Unter diesen Aminen sind Tri-n-butylamin und Tri-n-octylamin leicht erhältlich.

Es ist jedoch auch möglich, ein tertiäres Amin der folgenden Formel einzusetzen



Der Grund für die Beschränkung der Summe der Kohlenstoffatome in der aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppe auf 12 und mehr ist folgender. Falls man ein tertiäres, mit aliphatischem Kohlenwasserstoff substituiertes Amin mit weniger als 12 Kohlenstoffatomen mit einer Silanverbindung, wie Trichlorsilan, Dichlorsilan oder Siliciumtetrachlorid, in Kontakt bringt, so neigt es dazu, sich

BAD ORIGINAL

zu verfestigen, wenn auch die Substanz die katalytische Funktion behält. Nach der Verfestigung ist jedoch die Umsetzung in einem einförmigen Flüssigphasen-System nicht mehr möglich, was dazu führt, daß die Geschwindigkeit der Disproportionierungsreaktion sinkt, wie in den späteren Beispielen noch erläutert wird.

Ferner weist ein erfindungsgemäßes, tertiäres Amin einen höheren Siedepunkt auf als das Chlorsilan und ist darüber hinaus bei Normaltemperatur vollständig in Chlorsilan löslich. Man kann daher den Dampfdruck erniedrigen und den Druck bei der Disproportionierungsreaktion verringern. Unter dem Gesichtspunkt der Betriebssicherheit treten daher vorteilhafterweise weniger Probleme auf.

Falls  $\text{SiH}_4$  aus einem Chlorsilan unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators hergestellt werden soll, so kann das Produkt leicht aus dem Reaktionssystem abgetrennt werden. Zusätzlich hat der erfindungsgemäße Katalysator den Effekt, daß die Umwandlung unter Bildung von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SiH}_4$  aus einem Chlorsilan hoch ist und er darüber hinaus eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit gewährleistet.

Die vorteilhaftesten, tertiären Amine für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind Tri-n-octylamin und Tri-n-butylamin. Bei der vorliegenden Erfindung kann man als Katalysator eines oder mehrere Arten der oben erwähnten tertiären Amine einsetzen. Die zugesetzte Menge an Katalysator unterliegt keinen speziellen Beschränkungen. Im allgemeinen beträgt die Menge 2 bis 50 Mol-% oder, vorzugsweise, 5 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Chlorsilan. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von Normaltemperatur bis  $300^\circ\text{C}$  oder vorzugsweise von  $20$  bis  $150^\circ\text{C}$ ,

insbesondere von 50 bis 100°C. Der Reaktionsdruck reicht von 0 bis 40 kg/cm<sup>2</sup> Überdruck.

Die Disporportionierungsreaktion unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators kann in einem Chargensystem oder einem kontinuierlichen System durchgeführt werden. Bei beiden Systemen wird der erfindungsgemäße Zweck in ausreichender Weise erzielt.

Erfindungsgemäß werden somit, wie vorstehend beschrieben, die folgenden Effekte erreicht.

(1) Der erfindungsgemäße Katalysator gewährleistet im Vergleich mit dem herkömmlichen Katalysator eine Umwandlung, die näher an der Gleichgewichtsumwandlung liegt, und zwar bei einer Temperatur von unterhalb 150°C.

(2) Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators wird die Gleichgewichtseinstellung der Umwandlung in einer kürzeren Zeitspanne erreicht, was eine hohe Disproportionierungsgeschwindigkeit bedeutet und wodurch die Größe der Reaktionsapparatur verringert werden kann.

(3) Der erfindungsgemäße Katalysator ist im Chlorsilan als dem Ausgangsmaterial vollständig löslich und hat einen Siedepunkt von 200°C und darüber. Er dient folglich im Sinne einer Verringerung des Dampfdrucks der Reaktionsflüssigkeit und trägt vorteilhafterweise zur Sicherheit des Betriebs bei.

(4) Der erfindungsgemäße Katalysator kann leicht von dem Reaktionsprodukt, wie SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder SiH<sub>4</sub>, abgetrennt werden.

(5) Da das Reaktionssystem als einförmiges, flüssiges Phasensystem vorliegt, besteht keine Notwendigkeit zu rühren oder andere Homogenisierungsoperationen vorzusehen. Der Transport und die Handhabung des Katalysators

wird somit vorteilhafterweise vereinfacht. Darüber hinaus bestehen weitere Vorteile.

Nachfolgend wird der zweite Aspekt der vorliegenden Erfindung erläutert. Zur Herstellung von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SiH}_4$  durch die Disproportionierungsreaktion unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators können verschiedene, bekannte Verfahren angewandt werden. Beispielsweise kann man eine Serie von Operationen anwenden, welche folgende Stufen umfassen: das Vermischen des Chlorsilans und des Katalysators; die Durchführung einer Disproportionierungsreaktion mit der Mischung; und die Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SiH}_4$  durch Kondensation und Destillation. Diese Operationen können gleichzeitig durchgeführt werden.

Der Reaktionsturm für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Säule mit Böden oder ein Füllkörperturm, der so ausgebildet ist, daß die Reaktion und die Destillieroperationen gleichzeitig durchgeführt werden können. Bei Verwendung eines Katalysators, der zum Festwerden neigt, würde demgemäß die resultierende, feste Substanz die Bodenkolonnen oder die Füllkörpermaterialien verstopfen und dadurch die Durchführung des glatten und kontinuierlichen Betriebs unmöglich machen.

Der für die erfindungsgemäßen Zwecke verwendbare Reaktionsturm ist ein Destillierturm-Typ. Es kann sich z. B. um eine Säule mit Böden handeln, deren Inneres durch Siebböden, Glockenböden usw. aufgeteilt ist. Es kann sich auch um eine Füllkörpersäule handeln, deren Inneres mit Raschigringen, Pallringen oder anderen Füllkörpermaterialien gefüllt ist. Der verwendete Reaktionsturm kann eine beliebige Struktur haben, vorausgesetzt, daß er eine

Destillierfunktion aufweist. Besonders bevorzugt ist ein Reaktionsturm mit einer großen Flüssigkeits-Rückhaltekapazität, da die Disproportionierungsreaktion der Silanverbindung erfindungsgemäß in flüssiger Phase durchgeführt wird.

Da bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Reaktionsturm die Abtrennung durch Destillation des Reaktionsproduktes erfolgt, welche gleichzeitig mit der Umsetzung durchgeführt wird, ist die Temperatur am oberen Teil des Reaktionsturms niedrig, während die Temperatur am Boden desselben hoch wird. Auf diese Weise wird ein Temperaturgradient innerhalb des Reaktionsturms geschaffen und die Reaktionstemperatur ist somit nicht konstant. Die Reaktion wird jedoch im allgemeinen in einem Temperaturbereich von Normaltemperatur bis 300°C durchgeführt. Unterhalb Normaltemperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit niedrig und die Disproportionierungsreaktion läuft nicht in wesentlichem Maße ab. Falls die Reaktionstemperatur 300°C übersteigt, besteht eine Tendenz, daß das als Katalysator eingesetzte, tertiäre, mit aliphatischem Kohlenwasserstoff substituierte Amin sich thermisch zersetzt. Das ist unerwünscht. Darüber hinaus ist bei dem Reaktionssystem zur Aufrechterhaltung der oben erwähnten Reaktionstemperatur eine Druckbeaufschlagung erforderlich, da die Umsetzung unter Siedebedingungen durchgeführt werden soll. Die Druckbeaufschlagung wird durchgeführt in einem Überdruckbereich von 0 bis 40 at.

Bei Einsatz des oben erwähnten Katalysators in dem Reaktionsturm mit Destillierfunktion zur Durchführung der Disproportionierungsreaktion des hydrierten Siliciumchlorids laufen die oben beschriebenen Disproportionierungsreaktionen (1), (2) und (3) gleichzeitig ab. Dabei

bilden sich Monosilan, Monochlorsilan, Dichlorsilan, Trichlorsilan und Siliciumtetrachlorid. Die Siedepunkte dieser Reaktionsprodukte betragen  $-118^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $8^{\circ}\text{C}$ ,  $32^{\circ}\text{C}$  bzw.  $56^{\circ}\text{C}$ . Da der Reaktionsturm an sich eine Destillierfunktion ausübt, kommt es ferner zu einer Konzentrationsverteilung von der Spitze des Turms aus gesehen in der Reihenfolge Monosilan, Monochlorsilan, Dichlorsilan, Trichlorsilan und Siliciumtetrachlorid. Da sowohl die Umsetzung als auch die Abtrennung unter den gegebenen Verhältnissen gleichzeitig innerhalb des gleichen Reaktionsturms ablaufen, ist das erfindungsgemäße Verfahren mit verschiedenen Vorteilen verbunden. Beispielsweise sind die Reaktionsprodukte nicht der Beschränkung durch die Gleichgewichtszusammensetzung unterworfen, wie sie in der vorstehenden Tabelle angegeben wurde. Ferner wird eine viel höhere Reaktionsgeschwindigkeit erzielt als bei dem herkömmlichen Verfahren, und es besteht kein Erfordernis, mehrere Einheiten von Reaktionstürmen und mehrere Einheiten von Destilliertürmen zu kombinieren. Daher kann die zur Abtrennung und Rückgewinnung erforderliche Energie in beträchtlichem Maße reduziert werden.

Im folgenden soll der dritte Aspekt der vorliegenden Erfindung erläutert werden. Wie bereits erwähnt, kann durch den Wegfall des Erfordernisses, mehrere Einheiten an Reaktionstürmen und mehrere Einheiten an Destilliertürmen zu kombinieren, nicht nur eine Verringerung der Kosten für die Apparatur erreicht werden, sondern es können auch die Betriebskosten für die Abtrennung, die Rückgewinnung und dergl. vorteilhafterweise verringert werden.

Anhand von Fig. 2 wird im folgenden ein herkömmliches Disproportionierungsverfahren erläutert, bei dem ein Ionenaustauscherharz eingesetzt wird.



In Fig. 2 ist mit 20 ein Trichlorsilan-Syntheseturm bezeichnet, aus dem ein Produktgas 26, bestehend hauptsächlich aus  $\text{SiHCl}_3$  und  $\text{SiCl}_4$ , in einen anschließenden Destillierturm 21 eintritt. Die Hauptkomponenten des Gases im oberen Teil des Destillierturms sind  $\text{SiHCl}_3$  und  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , welche weiter in nachfolgende Destilliertürme 22 eintreten. Andererseits wird  $\text{SiHCl}_3$  am Bodenbereich 31 des Destillierturms 22 entnommen, anschließend in einen Disproportionierungsturm 24 eingeleitet, der mit einem Ionenaustauscherharz gefüllt ist, und einer Disproportionierung unterworfen. Das disproportionierte Gemisch der Silane tritt in den Destillierturm 21 ein, von dessen Bodenbereich 30 eine hochsiedende Substanz von  $\text{SiCl}_4$  entnommen und in den Trichlorsilan-Syntheseturm 20 zurückgeschickt wird.

Andererseits wird  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  als Hauptkomponente am oberen Teil des Destillierturms 22 in einen Disproportionierungsturm 25 eingeleitet, der mit einem Ionenaustauscherharz gefüllt ist. Die darin disproportionierte Silanverbindung wird nachfolgend in einen Silan-Destillierturm 23 eingespeist, von dessen oberem Teil 29  $\text{SiH}_4$  entnommen wird. Eine am Bodenteil 32 des Destillierturms 23 erhaltene, hochsiedende Komponente wird in den Destillierturm 22 zurückgeführt.

Bei dem herkömmlichen Disproportionierungsverfahren sind somit zwei Einheiten des Disproportionierungsturms und drei Einheiten des Destillierturms erforderlich, wobei die Gesamtzahl der Verfahrensstufen zur Durchführung der Reaktion sechs beträgt, einschließlich die Synthese des Trichlorsilans.

Im folgenden soll unter Bezugnahme auf Fig. 3 die erfindungsgemäße Disproportionierungsreaktion erläutert werden.

BAD ORIGINAL

In Fig. 3 ist mit 40 ein Trichlorsilan-Synthesegeräß bezeichnet, in dem die erste Stufe der erfindungsgemäßen Hydrierungsreaktion durchgeführt wird. Das Produktgas 44 enthält  $\text{SiHCl}_3$  und  $\text{SiCl}_4$  als Hauptkomponenten. Diese werden in einen Destillierturm 41 geleitet, wo die zweite Destillierstufe durchgeführt wird. Die Komponente am oberen Teil des Destillierturms 41 ist hauptsächlich  $\text{SiHCl}_3$ . Dieses wird in einen Reaktionsturm 43 eingeleitet, in dem die dritte Stufe der Reaktion durchgeführt wird und in dem das tertiäre Amin als Katalysator vorliegt. Vom oberen Teil dieses Turms 43 wird ein Silangemisch 49 entnommen, das hauptsächlich aus  $\text{SiH}_4$  besteht. Dieses wird einem Silan-Destillierturm 42 zugeleitet, in dem die fünfte Destillierstufe durchgeführt wird. Aus diesem Turm wird  $\text{SiH}_4$  als Endprodukt entnommen, und zwar als die Komponente am Kopf des Turms.

Andererseits wird die Komponente mit hohem Siedepunkt in dem Silan-Destillierturm 42 in den Reaktions- und Destillierturm 43 zurückgeführt. Da die hochsiedende Komponente in dem Reaktionsturm eine Mischung von Silanen mit  $\text{SiHCl}_3$  und  $\text{SiCl}_4$  als Hauptkomponenten sowie den Katalysator enthält, wird diese hochsiedende Komponente in ein Destilliergeäß 52 eingeleitet, um darin die vierte Stufe der Abtrennung durchzuführen, bei der das Gemisch der Silane und der Katalysator voneinander getrennt werden. Der Katalysator 48 wird in den Reaktionsturm 43 zurückgeführt, während die Mischung der Silane in den Destillierturm 41 zurückgeleitet wird. Das  $\text{SiCl}_4$  wird in das Trichlorsilan-Synthesegeräß 40 zurückgeführt.

Die vorliegende Erfindung kommt somit mit einer einzigen Einheit des Reaktionsturms und mit zwei Einheiten des Destillierturms aus. Die Gesamtzahl der Verfahrensstufen

kann fünf betragen, und zwar einschließlich des Trichlor-silan-Synthesegefäß und den Verdampfer. Das erfindungsge-mäße Verfahren ist somit im Vergleich mit dem herkömmli-chen Verfahren vereinfacht.

Die Betriebsbedingungen bei den jeweiligen Verfahrensstu-fen sind folgende: Die erste Verfahrensstufe wird durch-geführt bei einer Betriebstemperatur von 400 bis 700°C unter einem Druck im Bereich von 0 bis 30 kg/cm<sup>2</sup> Über-druck (Ü). Die zweite Verfahrensstufe wird unter einem Druck im Bereich von 0 bis 2 kg/cm<sup>2</sup> Ü durchgeführt. Die dritte Verfahrensstufe wird bei einer Temperatur im Be-reich von 0 bis 300°C unter einem Druck im Bereich von 0 bis 40 kg/cm<sup>2</sup> Ü durchgeführt. Die vierte Stufe wird bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 200°C unter einem Druck im Bereich von 0 bis 4 kg/cm<sup>2</sup> Ü durchgeführt. Die fünfte Stufe wird bei einer Temperatur im Bereich von -10 bis -40°C unter einem Druck im Bereich von 15 bis 40 kg/cm<sup>2</sup> Ü durchgeführt. Die angegebenen Druck- und Tem-peraturbedingungen sind jedoch auch in gewisser Weise abhängig von der Reinheit des als Endprodukt erhaltenen SiH<sub>4</sub>.

Wie aus den nachfolgenden Beispielen hervorgeht, wird mit der vorliegenden Erfindung eine hohe Geschwindigkeit der Disproportionierungsreaktion erzielt, was außer den vorbeschriebenen, verschiedenen Effekten dazu führt, daß die im Kreislauf geführte Menge der nichtreagierten Sub-stanzen verringert werden kann. Das hat wiederum zur Folge, daß die Dimensionierung des Destillierturms redu-ziert werden kann und die Wirtschaftlichkeit des Ver-fahrens erhöht wird.

Die vorstehenden Erläuterungen beziehen sich auf ein Ver-fahren, bei dem SiH<sub>4</sub> als Endprodukt gewonnen wird. Es

BAD ORIGINAL

sei jedoch darauf hingewiesen, daß der gleiche Effekt, wie er oben erwähnt wurde, erhalten werden kann, falls  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  als Endprodukt entnommen wird.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert.

#### Beispiel 1

Es wird Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ ) verwendet. Dieses wird in einen Autoklaven (SUS 304) mit einer Kapazität von 500 ccm eingefüllt, der mit einem Heizmantel und einem Rührer ausgerüstet ist. Die Disproportionierungsreaktion wird unter hermetisch verschlossenen Bedingungen durchgeführt. Dabei werden die Reaktionstemperatur, die Art und Menge des Katalysators variiert, und zwar wie in der folgenden Tabelle 1 angegeben. Die Menge an Chlorsilan in der Gasphase wird quantitativ bestimmt durch zeitschrittweise Gaschromatographie. Die Veränderungen in der Menge an  $\text{SiHCl}_3$  in der Gasphase sind ein Ausdruck für das Umwandlungsverhältnis. Die folgende Tabelle 1 gibt die Zeit an, bis die Konzentration an  $\text{SiHCl}_3$  einen konstanten Wert annimmt, sowie die Konzentration an  $\text{SiHCl}_3$  zu diesem Zeitpunkt. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit (d.h. die Disproportionierungsgeschwindigkeit) umso größer ist, je kürzer die Zeit ist, und die Umwandlung umso besser wird, je niedriger die Konzentration an  $\text{SiHCl}_3$  ist. In der folgenden Tabelle 1 sind ferner die berechneten Werte der Gleichgewichtskonzentration an  $\text{SiHCl}_3$  als Bezug angegeben.

#### Vergleichsbeispiel 1

Unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 werden Trimethylamin, Triethylamin und Tri-n-propylamin als Katalysator verwendet. Die Disproportionierungsreaktion

wird bei Reaktionstemperaturen von 25°C, 50°C bzw. 100°C durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es sei bemerkt, daß der Rührer eingesetzt wurde, um eine ausreichende Dispersion des Katalysators, der als Feststoffsubstanz vorliegt, in der Reaktionsflüssigkeit zu bewirken.

#### B e i s p i e l 2

Anstelle von  $\text{SiHCl}_3$ , das als Ausgangsmaterial bei Beispiel 1 verwendet wurde, wird nun  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  eingesetzt. Die Disproportionierungsreaktion wird unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Dabei wird die Konzentration an  $\text{SiH}_4$  in der Gasphase durch Gaschromatographie quantitativ bestimmt. Tabelle 2 gibt den Zeitpunkt an, wenn die Konzentration an  $\text{SiH}_4$  konstant wird, sowie die Konzentration zu diesem Zeitpunkt. Ferner ist in der folgenden Tabelle 2 die berechnete Gleichgewichtskonzentration an  $\text{SiH}_4$  als Bezug angegeben.

#### Vergleichsbeispiel 2

Unter den gleichen Bedingungen wie in dem obigen Beispiel 2 werden Triethylamin und Tri-n-propylamin als Katalysator verwendet. Die Disproportionierungsreaktion wird jeweils bei Reaktionstemperaturen von 25°C, 50°C und 100°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Wie im Falle des Vergleichsbeispiels 1 wurde auch in diesem Fall ein Rührer verwendet.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß erfindungsgemäß das Gleichgewicht der Umwandlung sich in 150 min bzw. 8 min bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen von 25°C bzw. 100°C einstellt (Experimente Nr. 8 und 9). Im Gegensatz

dazu wird bei den Experimenten Nr. 20 und 22 im obigen Vergleichsbeispiel 1 der Gleichgewichtszustand der Umwandlung selbst nach 240 min bzw. 10 min noch nicht erreicht. Dieser Unterschied führt zu einer unterschiedlichen Produktionsmenge an  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , welche das Siebenfache bzw. das 1,5fache ausmacht, falls man  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  aus  $\text{SiHCl}_3$  in Reaktionsgefäßen der gleichen Kapazität herstellt. Dieses Ergebnis belegt die Überlegenheit der vorliegenden Erfindung.

BAD ORIGINAL

- 24 - 29.

Tabelle 1

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
<b>Bsp. 1</b>							
Test No.							
1	Tri-n-butylamin	50	0.1	1	30	79.8	79.0
2	Tri-n-pentylamin	50	0.1	1	20	79.4	79.0
3	Tri-n-hexylamin	50	0.1	1	19	79.5	79.0
4	Tri-n-pentylamin	50	0.1	1	18	79.3	79.0
5	Tri-n-octylamin	50	0.1	1	19	79.4	79.0
6	Tri-n-decylamin	50	0.1	1	20	79.4	79.0
7	Tri-n-dodecylamin	50	0.1	1	20	79.5	79.0
8	Tri-n-butylamin	25	0.1	1	150	80.2	80.0
9	"	100	0.1	1	8	76.0	76.0
10	"	150	0.1	1	4	74.5	74.0
11	Tri-n-octylamin	25	0.1	1	120	80.5	80.0
12	"	100	0.1	1	7	76.2	76.0
13	"	150	0.1	1	3	74.5	74.0
14	Tri-n-butylamin	50	0.04	1	60	85.8	79.0
15	"	50	0.05	1	40	81.0	79.0
16	"	50	0.2	1	21	79.8	79.0
17	Tri-n-octylamin	50	0.04	1	45	84.7	79.0
18		50	0.05	1	28	80.5	79.0
19		50	0.2	1	15	79.0	79.0
<b>Vergl. Bsp. 1</b>							
Test No.							
20	Trimethylamin	25	0.1	1	240	95.6	80.0
21	"	50	0.1	1	60	92.0	79.0
22	"	100	0.1	1	10	80.3	76.0
23	Triethylamin	25	0.1	1	240	97.3	80.0
24	"	50	0.1	1	60	91.0	79.0
25	"	100	0.1	1	11	80.0	76.0
26	Tri-n-propylamin	25	0.1	1	210	93.2	80.0
27	"	50	0.1	1	55	88.8	79.0
28	"	100	0.1	1	10	79.0	76.0

- (1) Art des Katalysators  
 (2) Reaktionstemperatur, °C  
 (3) Menge des Katalysators (Mol)  
 (4) Rohmaterial SiHCl<sub>3</sub> (Mol)  
 (5) Zeit, bis die SiHCl<sub>3</sub>-Konzentration konstant wird (min)  
 (6) SiHCl<sub>3</sub>-Konzentration im konstanten Zustand (%)  
 (7) Gleichgewichtskonzentration von SiHCl<sub>3</sub> (%)

Tabelle 2

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
<b>Bsp.2</b>							
Test No.							
29	Tri-n-butylamin	50	0.1	1	10	65.5	66.0
30	Tri-n-pentylamin	50	0.1	1	8	66.3	66.0
31	Tri-n-hexylamin	50	0.1	1	7	65.9	66.0
32	Tri-n-heptylamin	50	0.1	1	7	65.9	66.0
33	Tri-n-octylamin	50	0.1	1	6	66.2	66.0
34	Tri-n-decylamin	50	0.1	1	7	65.8	66.0
35	Tri-n-dodecylamin	50	0.1	1	7	66.4	66.0
36	Tri-n-butylamin	25	0.1	1	48	72.5	73.5
37	"	100	0.1	1	5	51.0	50.7
38	Tri-n-octylamin	25	0.1	1	35	72.2	73.5
39	"	100	0.1	1	4	50.6	50.7
<b>Vergl. Bsp.2</b>							
Test No.							
40	Triethylamin	25	0.1	1	79	60.3	73.5
41	"	50	0.1	1	23	52.1	66.0
42	"	100	0.1	1	12	39.9	50.7
43	Tri-n-propylamin	25	0.1	1	68	68.4	73.5
44	"	50	0.1	1	21	60.5	66.0
45	"	100	0.1	1	10	45.2	50.7

- (1) Art des Katalysators  
 (2) Reaktionstemperatur, °C  
 (3) Menge des Katalysators (Mol)  
 (4) Rohmaterial  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (Mol)  
 (5) Zeit, bis die  $\text{SiH}_4$ -Konzentration konstant wird (min)  
 (6)  $\text{SiH}_4$ -Konzentration im konstanten Zustand (%)  
 (7) Gleichgewichtskonzentration von  $\text{SiH}_4$  (%)



Nachfolgend wird der zweite Aspekt der vorliegenden Erfindung anhand von Fig. 1 erläutert, in der eine Vorrichtung für die praktische Durchführung der Erfindung gezeigt ist.

Ein hydriertes Siliciumchlorid, wie Trichlorsilan oder Dichlorsilan, wird in den Kopf sowie in Zwischenstufen des Reaktionsturms 1 über eine Rohmaterial-Speiseleitung 4 eingeleitet. Der Reaktionsturm 1 ist ein Destillierturm aus Edelstahl mit einem Turmdurchmesser von 83 mm, einer Höhe von 2000 mm und 18 Stufenböden. Jeder Boden ist ein Siebboden mit 37 Perforierungen, von denen jede einen Durchmesser von 1,5 mm hat. Am Kopf des Reaktionsturms 1 ist ein Kühler 3 aus Edelstahl vorgesehen, der gekühlt werden kann, indem man Kühlwasser durch den Mantel leitet. Ferner ist am Boden des Reaktionsturms 1 ein Wiedererhitzer 2 vorgesehen, der eine Heizeinheit mit einer maximalen Ausgangsleistung von 4 KW umfaßt.

Im Reaktionsturm 1 laufen die Disproportionierungsreaktion und die Trennung von Reaktionsprodukt und Katalysator durch Destillation gleichzeitig nebeneinander ab. Dabei bewegt sich ein Gas, das einen hohen Anteil an niedrigsiedenden Komponenten aufweist, welche durch die Disproportionierungsreaktion gebildet wurden, nach aufwärts in den Kühler 3, wo es gekühlt wird, um auf diese Weise diejenigen hochsiedenden Komponenten zu kondensieren, die das Gas begleiten. Anschließend werden diese hochsiedenden Komponenten in dem Edelstahlkühler 6 weiter kondensiert, der mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt wurde. Die niedrigsiedenden Komponenten werden in einem Sammel-tank 7 in Form einer Flüssigkeit isoliert.

Andererseits bewegen sich diejenigen hochsiedenden Komponenten, wie Trichlorsilan, Siliciumtetrachlorid und dergl.,

welche bei der Disproportionierungsreaktion gebildet wurden, auf den Boden des Reaktionsturms zu und werden in einen Verdampfungstank 9 zusammen mit dem Katalysator abgelassen. Der Flüssigkeitsspiegel wird durch den Wiedererhitzer 2 eingestellt. Der Verdampfertank 9 ist ein Edelstahlgefäß mit einer Kapazität von 3 l, das mit einem Rührer ausgerüstet ist und mit einem Heizmantel versehen ist. In diesem Verdampfertank wird erhitztes Öl als Heizmedium im Kreislauf geführt, um den Katalysator zu erhitzen. Der Verdampfertank 9 wird mit einer Temperatur betrieben, die höher ist als der Siedepunkt des bei der Disproportionierungsreaktion gebildeten Siliciumtetrachlorids, jedoch niedriger liegt als die des tertiären, mit aliphatischem Kohlenwasserstoff substituierten Amins, welches den Katalysator darstellt. Auf diese Weise werden das aus dem Wiedererhitzer 2 abgelassene Trichlorosilan und Siliciumtetrachlorid verdampft und in einem Kühler 11 gesammelt, der zuvor mit Methanol und Trockeneis gekühlt wurde. Schließlich gelangen die kondensierten Produkte in einen Vorrattank 12. Das in dem Verdampfertank 9 nach der Verdampfung zurückbleibende, tertiäre, mit aliphatischem Kohlenwasserstoff substituierte Amin wird mittels einer Pumpe 10 entnommen und zum Kopfteil des Reaktionsturms 1 zurückgeführt.

Im folgenden wird anhand mehrerer Beispiele das vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Verfahren erläutert. In diesen Beispielen bedeuten "%" "Mol-%", falls nicht anders angegeben.

### Beispiel 3

Gemäß Fig. 1 werden zunächst 2 l Tri-n-octylamin als Katalysator in das Verdampfungsgefäß 9 eingefüllt. Anschließend wird das als Heizmedium in dem Mantel des Ver-

dampfungsgefäßes 9 vorgesehene Öl aufgeheizt und die Temperatur des flüssigen Katalysators bei  $100^{\circ}\text{C}$  gehalten. Andererseits wird der Kühler 3, der am Kopf des Reaktionsturms vorgesehen ist, gekühlt, indem man Salzwasser hindurchleitet. Die Temperatur wird bei  $-8^{\circ}\text{C}$  gehalten. Der Wiedererhitzer 2 am Boden des Reaktionsgefäßes wird anschließend mittels eines elektrischen Heizers erhitzt, und zwar während man in das Reaktionsgefäß 1 Trichlorsilan mit einer Einspeiserate von  $2,0\text{ kg/h}$  durch die Rohmaterial-Speiseleitung 4 einspeist und während man das Tri-n-octylamin in dem Verdampfungsgefäß 9 mit einer Einspeisungsrate von  $530\text{ g/h}$  mittels der Katalysator-Zirkulierungspumpe 10 einspeist. Der Innendruck des Reaktionsturms wird mittels eines Justierventils 5 in der Weise eingestellt, daß er bei  $9\text{ kg/cm}^2\text{Ü}$  gehalten wird. Der Flüssigkeitspegel des Wiederverdampfers 2 wird mittels eines Justierventils 8 ebenfalls konstant gehalten.

Der Reaktionsbetrieb wird kontinuierlich 20 h durchgeführt. Dabei wird die Temperatur am Kopfteil des Reaktionsturms 1 bei  $55^{\circ}\text{C}$  gehalten und die Temperatur des Wiedererhitzers 2 am Bodenteil des Reaktionsturms wird bei  $148^{\circ}\text{C}$  gehalten. Dabei wird ein Gasgemisch, bestehend aus 85% Monosilan, 8,5% Monochlorsilan und 6,5% Dichlorsilan am Kopf des Turms mit einer Rate von  $80\text{ g/h}$  erhalten. Das aus dem Verdampfungsgefäß 9 verdampfte Chlorsilan wird ferner in dem Kühler 11 gekühlt, um es auf diese Weise im Tank 12 mit einer Rate von  $1,92\text{ kg/h}$  zurückzugewinnen. Aus der Analyse der zurückgewonnenen Flüssigkeit mittels Gaschromatographie ergibt sich, daß die Zusammensetzung des flüssigen Gemisches aus 55% Trichlorsilan und 45% Siliciumtetrachlorid besteht.

Beispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 3 wird wiederholt. Der Kühler 3 am Kopf des Reaktionsturms wird jedoch gekühlt, indem man Kühlwasser von 25°C durchleitet, und der Innendruck des Reaktionsturms 1 wird bei 6 kg/cm<sup>2</sup>U gehalten. Die Temperatur am Kopfteil des Reaktionsturms 1 wird bei 82°C gehalten, während die Temperatur des Wiedererhitzers am Boden des Reaktionsturms bei 141°C gehalten wird. Vom Kopf des Turms erhält man ein flüssiges Gemisch, bestehend aus 12% Monochlorsilan, 73% Dichlorsilan und 15% Trichlorsilan, mit einer Rate von 530 g/h. Ferner wird durch Verdampfung des Chlorsilans in dem Verdampfungsgefäß 9 und kontinuierliche Rückgewinnung mittels des Kühlers 11 im Vorratstank 12 ein flüssiges Gemisch erhalten, welches aus 48% Trichlorsilan und 52% Siliciumtetrachlorid besteht. Dieses Gemisch wird mit einer Rate von 1470 g/h erhalten.

Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 3 wird wiederholt. Dabei wird jedoch das als tertiäres, mit aliphatischem Kohlenwasserstoff substituiertes Amin-Katalysator verwendete Tri-n-butylamin in den Reaktionsturm 1 aus dem Verdampfungsgefäß 9 mittels der Zirkulierpumpe 10 mit einer Rate von 278 g/h im Kreislauf zurückgeführt. Aus dem Kopf des Turms erhält man ein flüssiges Gemisch, bestehend aus 81% Monosilan, 11,3% Monochlorsilan und 7,7% Dichlorsilan, mit einer Rate von 77 g/h. Durch Verdampfung des Chlorsilans aus dem Verdampfungsgefäß 9 und Rückgewinnung mittels des Kühlers 10 in dem Tank 12 erhält man ein flüssiges Gemisch, bestehend aus 61% Trichlorsilan und 39% Siliciumtetrachlorid, mit einer Rate von 1,92 g/h.

Beispiel 6

Dieses Beispiel betrifft den dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung. Genauer gesagt, die Herstellung von Monosilan durch die Kombination einer Verfahrensstufe der Synthese von Trichlorsilan unter Verwendung von Silicium von metallurgischer Qualität, Chlorwasserstoff, Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid sowie die Umsetzung und Destillationsstufe für Monosilan, wie es in dem obigen Beispiel 3 erläutert wurde. Gemäß dem in Fig. 3 gezeigten Fließschema wird das Experiment zur Herstellung von Monosilan durchgeführt. Als Trichlorsilan-Synthesenofen 40 wird ein Reaktionsgefäß aus Hastelloy mit einer Innenkapazität von 20 l verwendet. Dieses wird unter einem Druck von  $2 \text{ kg/cm}^2$  und bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  betrieben. Bei dieser Verfahrensstufe beträgt das Umwandlungsverhältnis an Trichlorsilan 30%. Die Betriebsbedingungen für den Reaktions- und Destillierturm 43 und den Verdampfer 52 sind die gleichen wie in Beispiel 3.

In diesem Experiment beträgt der Verbrauch des als Rohmaterial eingesetzten Siliciums von metallurgischer Qualität etwa 65 g/h, wobei 68 g/h Monosilan erhalten werden.

In der folgenden Tabelle 3 sind die gemessenen Ergebnisse aufgeführt, die hinsichtlich des Materialverbrauchs der einzelnen Substanzen im Zusammenhang mit dem Destillationsturm 41 für das Silangemisch festgestellt wurden. Anhand dieser Werte soll einer der Effekte der vorliegenden Erfindung dargestellt werden. Zu Vergleichszwecken wurde eine auf herkömmliche Weise betriebene Herstellung von Monosilan unter Verwendung eines Ionenaustauscherharzes unter den gleichen Bedingungen

untersucht, wie sie vorstehend für die Monosilan-Herstellung erwähnt wurden. Die Temperatur des Ionenaustauscherharz-Bettes beträgt  $60^{\circ}\text{C}$ . In der folgenden Tabelle 3 ist ferner der Materialdurchsatz beim Destillationsturm 26 für das Silangemisch angegeben.

Aus der Tabelle wird deutlich, daß bei der erfindungsgemäßen Durchführung die Abfallmenge in dem Destillationsturm etwa 8 kg/h beträgt. Das ist um mindestens 50% weniger als die 14 kg/h des Vergleichsbeispiels. Die Reaktionsapparatur kann somit kompakt ausgebildet werden, und gleichzeitig kann der Aufwand verringert werden.



38.  
- Leerseite -



39  
44

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

35 00 318  
B 01 J 31/02  
7. Januar 1985  
1. August 1985

FIGURE 1

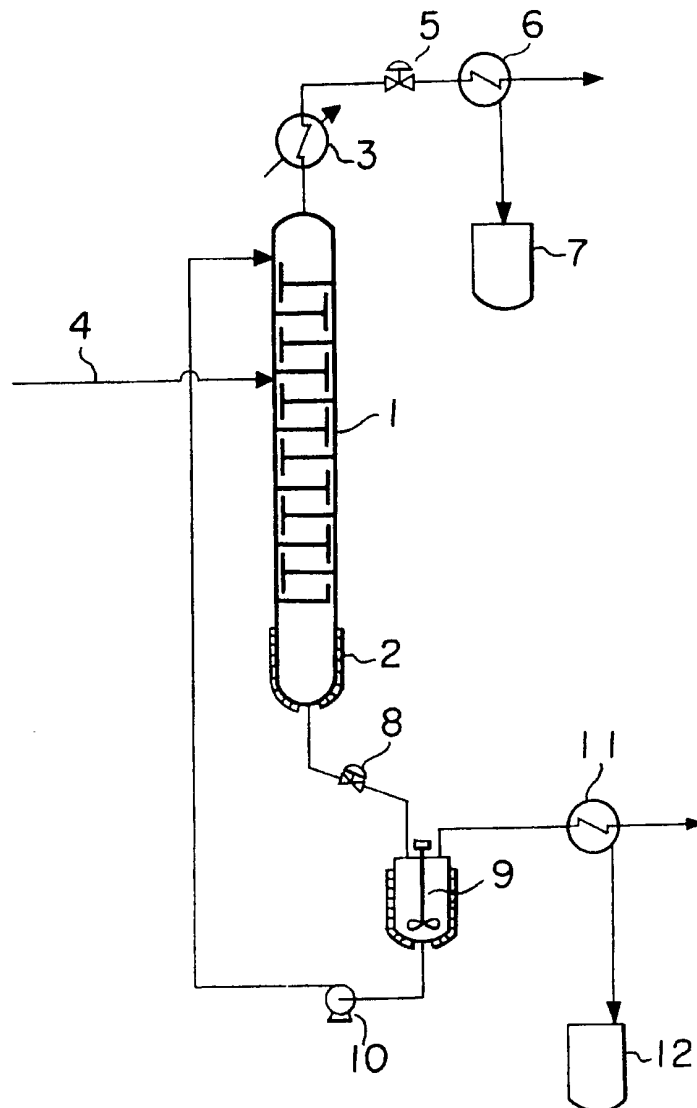


FIGURE 2

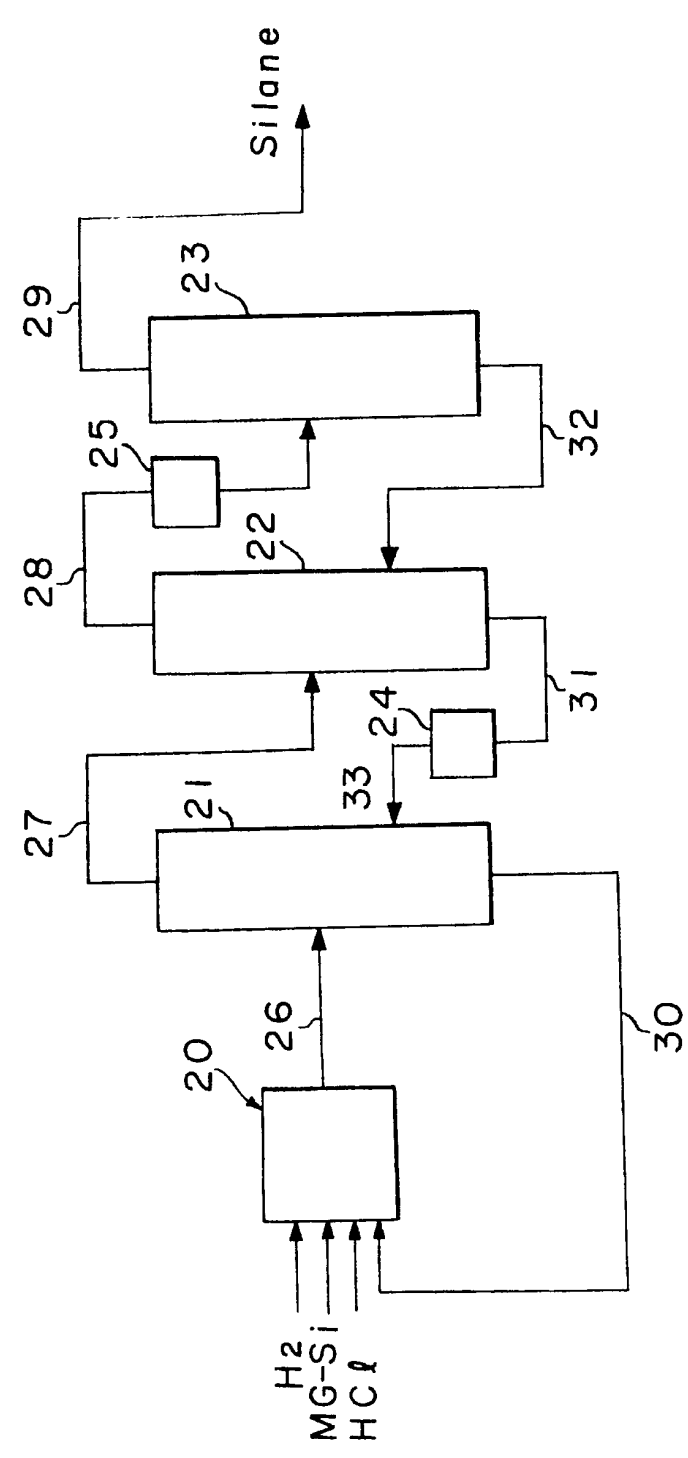


FIGURE 3

